

第 16 卷第 2 期
2000 年 4 月

商 丘 师 专 学 报
JOURNAL OF SHANGQIU TEACHERS COLLEGE

Vol. 16 No. 2
April, 2000

文章编号:1008 - 2662(2000)02 - 0081 - 05

天然高分子甲壳素类纤维的研究进展

董炎明,王勉,吴玉松,汪剑炜,关德凯

(厦门大学材料科学系和固体表面物理化学国家重点实验室,福建厦门,361005)

摘 要:综述了甲壳素及其衍生物纤维的制备和性能.介绍了制备甲壳素纤维的磺化法、含卤溶剂法和酰胺-氯化锂法.总结了壳聚糖纤维制备的一般方法和性能.简要介绍了甲壳素/壳聚糖酯类和醚类衍生物的纤维.讨论了甲壳素类纤维的应用.

关键词:甲壳素;壳聚糖;衍生物;纤维;纺丝

中图分类号:TQ340.64

文献标识码:A

Chitin-based fibers

DONG Yan-ming, WANG Mian, WU Yu-song, WANG Jian-wei, GUAN De-kai

(Department of Materials Science and State of Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The preparation and properties of chitin-based fibers are reviewed. The xanthate derivative method, halogenated solvent method and amide-LiCl method for preparing chitin fiber are introduced. The normal methods for preparing chitosan fiber and the properties of chitosan fiber are summarized. The fibers made from chitin/chitosan derivatives (both esters and ethers) are briefly described. The application of these fibers is discussed.

Key words: chitin; chitosan; derivatives; fiber; spinning

1 甲壳素及其衍生物的成纤性和可纺性

由于甲壳素分子间的强氢键作用,分子易形成紧密的分子束,使其有很好的成纤倾向.其实,在生物活组织中甲壳素就已是以微纤形式存在的,这些微纤的直径约为 $2.5 \sim 2.8 \text{ nm}$,通常包埋在蛋白质基质中.在甲壳类动物的外壳中所具有的微纤大到 $25 \text{ nm}^{[1]}$.当然要观察到这些微纤必须除去 CaCO_3 和蛋白质,图 1 显示了这样处理后阿拉斯加雪蟹上的甲壳素微纤束的偏光显微镜照片,由微纤所组成的微纤束的直径为数微米.

甲壳素和壳聚糖与其它具有氢键的多糖一样,在熔融之前就分解,无法进行熔融纺丝,而只能进行溶液纺丝.一般采用湿法进行,所采用的纺丝设备示意图如图 2 所示.喷丝头可以插到凝固溶液之下,也可以在液面之上,保留一个气隔.后一种方式称干喷纺丝.

选择溶剂是甲壳素纺丝的最大困难.甲壳素只能溶于一些特殊的溶剂或溶剂体系如 5% 氯化锂-二甲基乙酰胺、六氟异丙醇和六氟丙酮的一个半水合物、1,2-二氯乙烷和三氯乙酸混合溶剂等.而这些溶剂大多有毒,有的具腐蚀性,污染问题不可忽视.

壳聚糖则相对好得多,它能溶于普通的有机酸或无机酸溶液中,如 2 mol/L 的乙酸、柠檬酸、甲酸、羟基乙酸、2-羟基丙酸(乳酸)、顺丁烯二酸、羟基丁二酸(苹果酸)、丙二酸、丙酮酸、2,3-二羟基丁二酸(酒石酸)、二氯乙酸、草酸等^[2].所以壳聚糖比甲壳素更易于进行纺丝.某些甲壳素衍生物甚至能直接溶于有机溶剂,从而可以进行干法纺丝.

收稿日期:1999 - 12 - 21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29974023);福建省自然科学基金资助项目(Z9910006)

作者简介:董炎明(1947-),男,硕士,副教授,英国伯明翰大学名誉研究员,主要从事高分子物理的研究工作.

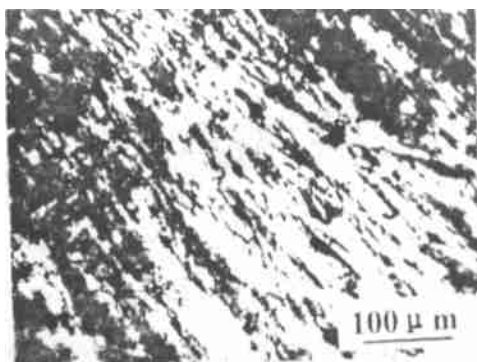


图1 甲壳素样品内的微纤束

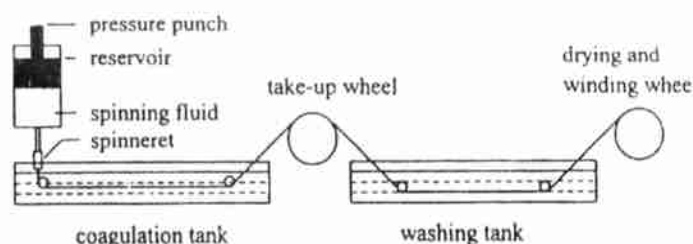


图2 典型的溶液纺丝设备示意图

即使采用适当的溶剂,要使甲壳素/壳聚糖溶解均匀,形成无凝胶的溶液,而且粘度不能太大,往往还需要采取一些措施.通常用反复冷冻(-20℃)和解冻的方法帮助破坏胶束结构;或/和加入尿素、异丙醚或二氯乙酸等来降低体系的粘度.

2 甲壳素纤维

众所周知,一些盐的溶液可以溶解甲壳素,按溶解性顺序可排列如下: $\text{LiCNS} > \text{Ca}(\text{CNS})_2 > \text{CaI}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{CaCl}_2$. Clark 等^[3]于 1955 年将壳聚糖溶于 LiCNS 饱和水溶液中(预先在 60℃下饱和),所纺纤维在 X 光测定中呈现高取向度.早期的这些研究说明了甲壳素的可纺性,但真正有实用价值的还是后来研究的以下几个体系.

2.1 黄化法

1939 年,Thor 最早采用与粘胶纤维素相同的方法纺丝^[4,5].他将甲壳素用二硫化碳黄原酸化,粘胶液经喷丝孔挤入含 34%硫酸铵和 5%硫酸的凝固(再生)浴中,所得纤维用 0.5%氨水溶液和水清洗后浸泡于 15%甘油浴 15 min,取出挤干甘油,在张力下干燥.他没有对纤维进行表征. Ming^[6]用 Thor 的方法,凝固液为 14%硫酸铵和 5%硫酸,水洗后在热甘油中拉伸 250%,然后干燥.甲壳素和壳聚糖纤维的干强度分别为 1~1.2 g/d,断裂伸长率为 30%,湿强度很低. Nogushi 等^[7]将甲壳素粘胶液以 50 孔(0.1 mm 直径)或 30 孔(0.2 mm 直径)喷入含 25%硫酸钠、10%硫酸和 1%硫酸锌的凝固液中,乙醇浴为拉伸浴,纤维用水和乙醇洗.粘胶液太粘,用尿素降低至 100~130 泊.纤维纤度为 3.008~17.78 d,相应的干强度 1.17~0.9 g/d,湿强 0.22~0.02 g/d,干伸长率 11.2%~3.9%,湿伸长率 10.09%~2.2%,打结强度和伸长率低于 0.2 g/d 和 10%.交联虽然能增加湿强度,但却降低了伸长率和模量.

此法的主要缺点是纤维强度较差.残留硫酸会降解聚合物,而且 CS_2 和苛性钠需彻底除去,否则会造成污染.

2.2 含卤溶剂法

1975 年 Brine 等^[8]将甲壳素溶于 40/40/20(重量比)三氯乙酸/三氯乙醛合水/氯代甲烷混合溶剂中在 30~45 min 内缓缓加热蒸发出氯化甲烷,以丙酮为凝固液纺丝.纤维用 KOH 的异丙醇溶液清洗,再用水洗,然后拉伸. Unitika 公司^[9]将 5 份甲壳素溶于 100 份上述混合溶剂中,以 0.06 mm 喷丝孔喷入丙酮中,纤维用 NaOH 甲醇溶液处理.最佳的纤维强度 3.2 g/d,伸长率 20%.

甲壳素可以溶于三氯乙酸/卤代烃二元混合溶剂,其中卤代烃可以是氯化甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和 1,1,2-三氯乙烷等.三氯乙酸的浓度为 25%~75%(wt%),甲壳素的浓度为 1%~10%.从 0.04 和 0.06 mm 直径的孔喷至丙酮凝固液中,再用甲醇为清洗液.纤维强度为 1.67~3.1 g/d,伸长率为 8.7%~20%.纤维进一步在 0.5 g/L NaOH 溶液中浸泡 1 h,可提高强度达 2.25~3.2 g/d,伸长率为 19.2%~27.3%,Kifune 等建议该纤维可用作吸收外科手术缝线^[10]. Unitika 公司以 1:1(重量比)三氯乙酸/二氯甲烷为溶剂,以丙酮为凝固液,所纺甲壳素纤维用 KOH 中和,水洗,干燥后强度为 2 g/d(纤度 0.5~20 d)^[11].

Tokura 等用 99%甲酸和二氯乙酸(少量)为溶剂,用不同有机溶剂的凝固浴,得到甲壳素纤维的干强度为 1.9 g/d,伸长率低于 4.3%,湿强度低于 0.50 g/d,但是伸长率却达到 13%^[12].

含卤溶剂的最大问题是引起分子链的降解,以及毒性,如六氟异丙醇的 $LD_{50} = 600\text{ mg/kg}$.

2.3 酰胺-氯化锂法

Austin^[13]用 5 %LiCl/N,N - 二甲基乙酰胺(DMAC)或 LiCl/N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮(NMP)为溶剂,配成 5 % (w/v) 甲壳素溶液,在丙酮中凝固、洗涤和拉伸,最终用水清洗.强度为 236 ~ 592 Pa.在文献[14]中对这一溶剂体系有完整的论述.

一些日本专利也采用 LiCl/ 酰胺为溶剂,纺丝液浓度为 1 % ~ 10 %,凝固液用丁醇或异丁醇.如 3 %甲壳素溶于 1 20 LiCl DMF 中,用异丁醇凝固,所纺纤维强度为 3.81 g/d(纤度为 61 d)^[14].或 11 g 甲壳素溶于 8 %LiCl 的 NMP 溶液中,用异丁醇凝固,纤维强度为 4.25 g/d(纤度为 58 d)^[15,16].

该法的干强度不错,但仍缺乏湿强度.低的湿强度可能是由于低结晶度和纤维固化较差.一个难题是如何将 Li 从纤维中彻底除去.

3 壳聚糖纤维

壳聚糖一般都用乙酸水溶液为溶剂,此方面的研究很多,通常纺丝液的浓度为 3 % ~ 6 %,乙酸水溶液中乙酸浓度为 0.5 % ~ 5 %,凝固液中 NaOH 含量为 2 % ~ 5 %.一些研究结果综合于表 1.

表 1 某些壳聚糖纤维的制备条件和性能

纺 丝 液		凝 固 液		性 能			文 献
壳聚糖/ %	乙酸/ %	NaOH/ %	溶 剂	断裂强度/ g/d(湿)	伸长率/ % (湿)	打结强度 / g/d(湿)	
5	2~4	5	70 30 H ₂ O EtOH	2.8 (1.23)	6.6 (6.1)	2.06 (3.33)	[17]
3	0.5	5	水	2.44	10.8	1.75	[18]
4~6	2	5	水	1.93	5.6		[19]
5	5	1M	水	1.36 (0.68)	10.4 (15)		[20]
6.5	5	~7	70 30 H ₂ O EtOH	~2.5	~12.6		[21]

壳聚糖纤维虽然较甲壳素易纺,但所纺纤维的强度也不高.文献[20]用表氯醇交联,将干、湿强度提高到 1.45 和 1.15 g/d,干湿伸长率变为 8.9 %和 22.4 %,改进幅度不大.

液晶纺丝能较大幅度提高强度.壳聚糖可按下法液晶纺丝^[22].首先将壳聚糖溶于甲酸,配成 5 wt %溶液,接着蒸发溶剂约 10 d,以使浓度成为 35 %进入液晶态.以甲醇和 2 % NaOH 溶液的混合液(4 1)为凝固液(25 °),干喷湿纺,气隔为 5 cm.所纺纤维的大角 X 光衍射图中赤道线上 8.7 和 20.6 有两个锐的衍射点,偏光纤维镜观察到纤维有典型的取向液晶态结构——条带结构,分子光轴与纤维轴的平均夹角约为 11 °,这些都表明有高度取向.断裂强度达 3.8 g/d,比一般湿纺大得多.

由于壳聚糖纤维的制备相对比甲壳素纤维简单,因而也可以通过将壳聚糖纤维乙酰化来制备再生甲壳素纤维.乙酰化的方法有多种,经常使用的方法是用 5 %乙酐的甲醇溶液处理,反应需两天左右,并不时搅拌.然后还要用 1M NaOH 溶液浸泡过夜,以除去氧上的乙酰化.

4. 甲壳素/壳聚糖酯纤维

制备衍生物是增加难溶多糖的溶解性和可纺性的重要途径.一个典型的例子是纤维素的醋酸酯.因而人们对甲壳素/壳聚糖的乙酰化倍感兴趣.1935 年 Schorigin 等^[23]用乙酐为溶剂并通以 HCl 气体将甲壳素全乙酰化.Nishi 等^[24]研究了用甲磺酸(或过氯酸)催化酯化法,反应在低温进行.Tokura 等^[25]进一步将此法用于制备乙酰化甲壳素纤维.以 99 %甲酸为溶剂,反复冷冻并加少量二氯乙酸帮助溶解,为提高纺丝质量还加入了少量氯乙烷或二异丙醚.第一凝固液为二异丙醚,第二凝固液为 50 %乙酸 乙醇(2 5 v/v)溶液,或第一凝固液为乙酸乙酯,第二凝固液为乙醇.所得纤维最大断裂强度为 1.89 g/d,最大伸长率为 11.7 %,湿强度低于 0.75 g/d.最大强度和伸长率出现在氧上乙酰度为 1.1.

Delucca 等^[26]从 1989 ~ 1991 年连续四个专利研究了甲壳素/壳聚糖的甲酯及乙甲混合酯的纺丝.溶剂

为三氯乙酸/氯代甲烷,凝固液为甲醇(0) .发现乙甲混合酯的性能大于单纯乙酯,而它们都比甲壳素纤维有很大程度上的提高.(见表 2)

表 2 甲壳素/壳聚糖的乙/甲酯纤维的性能^[26]

纤 维	氧取代度 乙/ 甲酯	纤度/ d	强度/ (g/ d)	伸长率/ (%)	模量/ (g/ d)
甲壳素	0/ 0	15. 7	1. 3	2. 6	107
甲壳素乙酯	1. 9/ 0	7. 0	2. 5	7. 3	90
甲壳素乙酯	1. 0/ 0	4. 5	4. 3	4. 5	169
甲壳素乙甲酯	1. 0/ 0. 3	5. 1	5. 9	6. 8	162
壳聚糖乙甲酯	0. 4/ 1. 4	19. 1	7. 0	6. 8	194

甲壳素二丁酯能溶于丙酮,因而可以干纺.溶液浓度为 20 % ~ 22 % ,干燥室上部温度 80 ,下部温度 45 .所得纤维强度不高,但韧性较大,最大断裂强度 0. 83 g/ d,最大伸长率为 39 %^[27].

5 甲壳素醚纤维

1982 年 Tokura 等^[28]研究了烷基化甲壳素纤维.首先制备碱甲壳素,然后与卤代烃(如碘代甲烷、溴代乙烷、溴代正丁烷等)于 12 ~ 14 下反应 24 h.产物用甲酸/二氯乙酸为溶剂,纺入乙酸乙酯中,然后将纤维浸入 NaOH 乙醇溶液中以除去残余酸.所有 1 ~ 5 碳烷基化甲壳素纤维的强度和伸长率并不比甲壳素纤维有明显改善.而且烷基醚类比酯类更难以再生成甲壳素,因而这方面的研究不多.

6 应 用

由于甲壳素具有生物相溶性,生物可降解性以及抑菌、消炎、止血、镇痛等治疗功能,因而甲壳素/壳聚糖纤维广泛应用于医药领域^[29].甲壳素纤维做成的可吸收手术缝合线能抗胆汁、尿和胰液等,这些恰是其它可吸收缝线存在的问题.据报道甲壳素/壳聚糖纤维能加速伤口愈合速度达 75 %左右,它促进凝血,还有抗菌、消炎等作用,它的不织布是很好的创伤敷料.甲壳素/壳聚糖还有免疫、抗衰老等作用,其织物可用作保健品.

除了医疗方面的应用,壳聚糖纤维还可望应用于其它领域,如废水处理,依靠纤维表面存在的氨基,与金属离子配位而除去重金属离子.

甲壳素/壳聚糖纤维除了上述各种功能外,它还具有易染色的优点,能用直接染料或酸性染料染色.它吸水性高,能用作吸着剂.它的静电少,因而不易吸灰尘.但缺点是断裂强度和打结强度都较低,特别是在湿态,壳聚糖比甲壳素更亲水,从而湿强度更差.目前改进的研究很多都只处于实验室阶段,而且一些工作对分子量、脱乙酰度等的影响未作深入考察.由于甲壳素类纤维的重要应用价值,它的开发应用势必引起越来越多的关注.

【参 考 文 献】

[1] Rathke T D, Hudson S M. Review of chitin and chitonsan as fiber and film formers[J]. Rev. Macromol. Chem. Phys. ,1994, C34(3) :375 ~ 437.

[2] Hayes E R, Davies D H, Munroe V G. Organic acid solvent systems for chitosan[M]. Chitin Chitosan Pro. Int. Conf. 1st, Boston, Massachusetts, MIT Sea Grant Program, Cambridge, 1977. 103 ~ 106.

[3] Clark G L, Smith A F. X-ray diffraction studies of chitin, chitosan and derivatives[J]. J. Phys. Chem. ,1936, 40(7) :863 ~ 879.

[4] Thor C J B. Chitin xanthate[J]. US Patent 2, 168, 375(1939).

[5] Thor C J B, Henderson W F. Alkali chitin[J]. Am. Dyest. Rep. ,1940, 29(19) :461 ~ 464.

[6] Ming B C. Chitinfasern und chitosndruck. Faserforsch[J]. Textiltech. ,1960, 11(7) :320 ~ 326.

[7] Noguchi J, Tokura S, Nishi N. Studies on the prepartion of chitin fibers[M]. Chitin Chitosan Pro. Int. Conf. 1st, Boston, Massachusetts, MIT Sea Grant Program, Cambridge, 1977. 315 ~ 326.

[8] Brine C J, Austin P R. Renatured chitin fibrils, films, and filaments[J]. American Chemical Society Symposium Series; Marine Chemistry in the Coastal Environmient, 1975, 18:505 ~ 518.

[9] Unitik Co. ,Ltd. , Purified chitin for fibers[P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57139101(1982).

- [10] Nakajima M, Astumi K, Kifune K. Development of absorbable sutures from chitin[M]. in Chitin, Chitosan and Related Enzymes (Zikakis J P, Ed.) Harcourt Brace Janovich, New York, 1984. 407 ~ 410.
- [11] Kifune K, Inome K, Mori S. Chitin fibers and surgical sutures formed from these chitin fibers[P]. European Patent 51421 (1982).
- [12] Tokura S, Nishi N, Noguchi. Studies on chitin: preparation of chitin fibers[J]. Polym. J, 1979, 11(10): 781 ~ 786.
- [13] Austin P R. Chitin solvents and solubility parameters[M]. in Chitin, Chitosan and Related Enzymes (Zikakis J P, Ed.) Harcourt Brace Janovich, New York, 1984. 227 ~ 237.
- [14] Unitika Co., Ltd. Chitin fibers and films[P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58127736(1983).
- [15] Unitika Co., Ltd. Chitin dopes[P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59068347(1984).
- [16] Unitika Co., Ltd. Chitin dopes[P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59071343(1984).
- [17] Tokura S, Nishimura S, Nishi N, Nakamura K, Hasegawa O, Sashiwa H, Sashiwa H, Seo H. Preparation and some properties of variously deacetylated chitin fibers[J]. Sen-i Gakkaishi, 1987, 43(6): 288 ~ 293.
- [18] Mitsubishi Rayon Co., Ltd. Chitosan moldings[M]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP81,106,901(1980).
- [19] East G C, McIntyre J E, Qin Y. Chitin Chitosan Pro. Int. Conf. 4th[M], Trondheim, Norway, 1988, Elsevier Applied Science, London, 1989. 757 ~ 763.
- [20] Wei Y C, Hudson S M, Mayer J M, Kaplan D L. The crosslinking of chitosan fibers[J]. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1992, 30: 2187 ~ 2193.
- [21] 莫秀梅, 周涵梅, 孙桐. 甲壳胺纤维的制备及结构性能[J]. 中国纺织大学学报, 1993, 19(6): 90 ~ 94.
- [22] Sakurai K, Miyata M, Takahashi T. Fiber structure and tensile property of chitosan spun from lyotropic liquid-crystalline solution[J]. Sen-i Gakkaishi, 1990, 46(2): 79 ~ 81.
- [23] Schorigin P, Halt E. Ueber die acetylierung des chitins[J]. Chem. Ber. 1935, B 68: 971.
- [24] Nishi N, Noguchi J, Tokura S, Shiota H. Studies on chitin. I[J]. Acetylation of chitin. Polym. J, 1979, 11(1): 27 ~ 32.
- [25] Tokura S, Nishi N, Somorin O, Noguchi J. Studies on chitin. [J]. Preparation of acetylchitin fibers. Polym. J, 1980, 12(10): 69 ~ 700.
- [26] Delucca G V, Kezar H K, O'Brien J P. US Patent[J] 4,833,238(1989); 4,857,403(1989); 4,861,527(1989); 5,021,207(1991).
- [27] Szosland L, East G C. The dry spinning of dibutylchitin fibers[J]. J Appl. Polym. Sci, 1995, 58: 2459 ~ 2466.
- [28] Tokura S, Yoshida J, Nishi N, Hiraoki T. Studies on chitin. Preparation and properties of alkyl-chitin fibers[J]. Polym. J, 1982, 14(7): 527 ~ 536.
- [29] 白井汪芳, 小山俊树, 户仓清一. 甲壳素壳聚糖纤维的应用[J]. 高分子加工, 1994, 43(12): 530 ~ 533.